

(43) 国際公開日
2006 年 1 月 26 日 (26.01.2006)

PCT

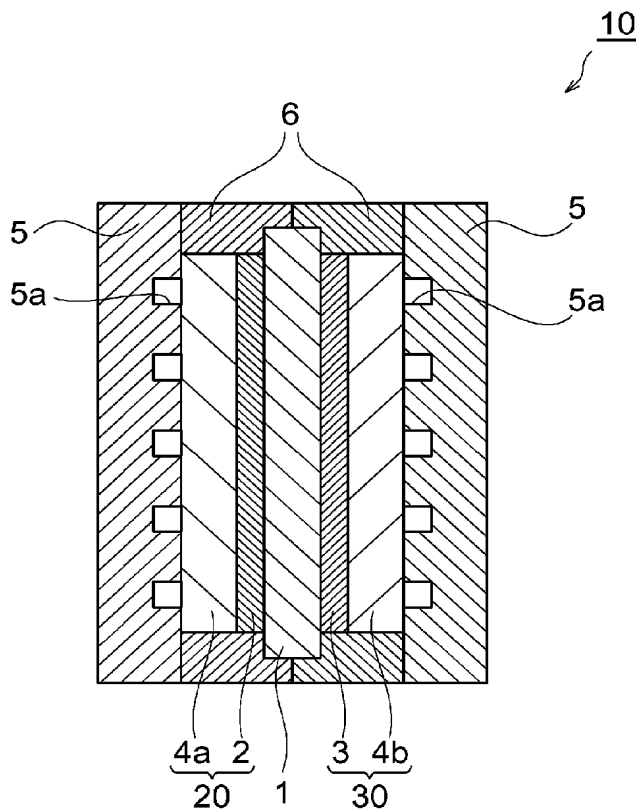
(10) 国際公開番号
WO 2006/008929 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/88, 4/90, 8/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011966
- (22) 国際出願日: 2005 年 6 月 29 日 (29.06.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-194660 2004 年 6 月 30 日 (30.06.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐野 篤史 (SANO, Atsushi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 丸山 哲 (MARUYAMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央
- 区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目 1 0 番 6 号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

[続葉有]

(54) Title: FUEL CELL CATHODE MANUFACTURING METHOD AND FUEL CELL MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 燃料電池用カソードの製造方法及び燃料電池の製造方法



(57) Abstract: There is provided a fuel cell cathode manufacturing method which is a method for manufacturing a fuel cell cathode including a catalyst layer containing catalyst. The method includes a potential application process for forming the catalyst layer by applying noble potential higher than 1.3V, assuming the standard hydrogen electrode as a reference, to a precursor layer containing the catalyst.

(57) 要約: 本発明の燃料電池用カソードの製造方法は、触媒を含有する触媒層を備える燃料電池用カソードの製造方法であって、前記触媒を含有する前駆体層に、標準水素電極を基準として1.3Vより貴な電位を付与して前記触媒層を形成する電位付与工程を含むことを特徴とする方法である。



IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

燃料電池用カソードの製造方法及び燃料電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池用カソードの製造方法及び燃料電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、燃料電池は、発電効率が高く、反応生成物が原理的には水のみであり、環境性にも優れているエネルギー供給源として注目されている。このような燃料電池は、用いられる電解質の種類により、アルカリ型、固体高分子型、リン酸型等の低温動作燃料電池と、熔融炭酸塩型、固体酸化物型等の高温動作燃料電池とに大別される。なかでも、電解質に固体高分子を用いた固体高分子型燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)は、コンパクトな構造で高密度・高出力が得られ、かつ簡易なシステムで運転が可能なることから、定置用分散電源だけでなく車両用等の電源としても広く研究され、実用化が大いに期待されている。

[0003] このようなPEFCの一つとして、アルコール類を直接燃料として使用する直接アルコール型燃料電池があり、特に燃料にメタノールを用いた直接メタノール型燃料電池(DMFC: Direct Methanol Fuel Cell)が知られている。DMFCにおいては、アノード(燃料極)にメタノール及び水を供給すると、メタノールが水により酸化されて水素イオンが生じる。この水素イオンは電解質を移動してカソード(空気極)に到達し、このカソードに供給されている酸素を還元する。これらの酸化還元反応に基づいて両極間に電流が流れる。

[0004] このように、直接アルコール型燃料電池は、燃料であるアルコールを水素等に改質することなく直接発電に用いることができることから、燃料改質用の装置を別途設ける必要がなく、シンプルな構造を有するものとなる。このため、直接アルコール型燃料電池は、小型化及び軽量化が極めて容易であり、ポータブル型電源用途等に好適に用いることができる。

[0005] これらPEFCのアノード及びカソードは、例えば、電極反応の反応場となる触媒層と、触媒層への反応物質の供給、電子の授受等を行うための拡散層との二層で構成さ

れており、触媒層に含有される触媒としては、白金等の貴金属や貴金属合金等が一般的に用いられている。

[0006] 白金は、貴金属の中でも電極を形成した際に酸素還元の電流密度を最も大きくでき、高電位においても安定であるため、カソードの触媒として広く用いられている。また、アノードの触媒としては、白金と他の金属との合金が広く用いられている。

[0007] しかし、白金は高価であるため、燃料電池普及のためのコスト削減と量産化の大きな障害になっている。そこで、白金に代わる触媒の検討がなされており、例えば、特許文献1には、カソードの触媒として金属錯体と金属酸化物との混合物を用いることが記載されている。そして、これによって見かけ上、酸素の4電子還元反応が進行することが記載されている。

特許文献1:特開2003-151567号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記特許文献1に記載の触媒をカソードに用いた場合には、酸素還元電位が白金を用いた場合に比べて著しく低く、十分な電流密度を得ることが困難であるという問題がある。

[0009] また、白金を触媒として用いた場合にも電流密度が十分高いとは言えず、このような電極においても電流密度の更なる向上が望まれている。

[0010] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、燃料電池における電極の単位面積当たりの電流密度を向上させることが可能な燃料電池用カソードの製造方法及び燃料電池の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成するために、本発明は、触媒を含有する触媒層を備える燃料電池用カソードの製造方法であって、上記触媒を含有する前駆体層に、標準水素電極を基準として1.3Vより貴な電位を付与して上記触媒層を形成する電位付与工程を含むことを特徴とする燃料電池用カソードの製造方法を提供する。

[0012] かかる製造方法によれば、上記電位付与工程において触媒を含有する前駆体層に電位を付与することにより、触媒活性を向上させることができる。このように触媒活

性が向上するのは、電位付与により前駆体層中の不純物が酸化除去されるとともに、触媒の導電性が向上することによるものと本発明者らは推察する。そして、触媒活性を向上させることにより、電極の電流密度（燃料電池を構成し、それを使用する際の電極単位面積当たりの電流密度）を向上させることができる。更に、上記電位付与工程によりカソードの持つ固有の電位を上昇させることが可能であるため、セル電圧を向上させることが可能となる。

- [0013] また、上記電位付与工程において、上記前駆体層に、標準水素電極を基準として1.6V以下の電位を付与することが好ましい。
- [0014] このような電位を付与することにより、触媒をより活性化させることができ、電流密度をより向上させることができる傾向がある。また、カソードの電位の上昇により、セル電圧をより向上させることができる傾向がある。なお、この電位が1.3V以下では、触媒の活性化が不十分となって電流密度の向上が不十分となり、1.6Vを超えると、触媒の酸化分解が生じやすく、触媒活性が低下する。
- [0015] また、上記電位付与工程において、上記前駆体層への電位の付与は、電位掃引により行うことが好ましい。電位掃引により前駆体層への電位の付与を行うことにより、触媒の活性化を効率的に且つ十分に行うことができ、電極の電流密度をより十分に向上させることができる。
- [0016] また、上記製造方法において、上記触媒は、金属錯体及び／又は該金属錯体を焼成してなる金属錯体焼成物であることが好ましい。
- [0017] 本発明の製造方法による触媒活性の向上効果は、金属錯体及び／又は金属錯体焼成物を触媒として用いた場合に特に有効に得ることができる。これは、電位を付与することにより、金属錯体及び／又は金属錯体焼成物の中心金属の価数が高酸化状態を取り、触媒活性が向上するためであると考えられる。したがって、金属錯体及び／又は金属錯体焼成物を触媒として用いた場合に、電極の電流密度を飛躍的に向上させることができる。
- [0018] 更に、上記金属錯体は、ポルフィリン環又はフタロシアニン環を有するものであることが好ましい。
- [0019] かかる金属錯体及び／又は該金属錯体を焼成してなる金属錯体焼成物を用いると

、電位付与工程によって触媒活性が飛躍的に向上し、電極の電流密度を飛躍的に向上させることができる。また、触媒の活性化によりサイクル特性も向上し、高出力で安定性の高い電極を得ることができる。かかる効果は、電位付与工程によって、結晶あるいはアモルファス状のポルフィリン層へアニオンがドーピングされて導電性が大幅に向上したり、上記ポルフィリン層が電位付与により再配列することによって、有効なイオン及び電子の導電パスが形成されることで得られるものであると本発明者らは推察する。

[0020] また更に、上記効果をより効率的に得るために、上記金属錯体は、Co、Fe、Ni、Cu、Mn、V及びRuからなる群より選択される少なくとも一種の金属を中心金属とするものであることが好ましい。

[0021] また、上記製造方法は、上記電位付与工程の前に、上記触媒と該触媒を溶解又は分散可能な溶媒とからなる塗布液を用いて、塗布法により上記前駆体層を形成する前駆体層形成工程を含むことが好ましい。前駆体層を塗布法により形成することにより、上記電位付与工程による触媒活性の向上効果がより十分に得られ、電極の電流密度をより十分に向上させることができる。

[0022] 本発明はまた、アノードと、カソードと、上記アノードと上記カソードとの間に配置される固体高分子電解質膜と、を備える燃料電池の製造方法であって、上記カソードを、上記本発明の燃料電池用カソードの製造方法により形成する電極形成工程を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法を提供する。

[0023] かかる燃料電池の製造方法によれば、カソードを本発明のカソードの製造方法により形成しているため、得られる燃料電池の電流密度が向上し、燃料電池システムのエネルギー密度を十分に向上させることができる。また、セル電圧を十分に向上させることができる。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、電流密度を向上させることが可能な燃料電池用カソードの製造方法、及び、エネルギー密度を向上させることが可能な燃料電池の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の燃料電池用カソードの製造方法の好適な実施形態により得られたカソードを備える燃料電池を示す模式断面図である。

[図2]実施例1の50サイクル目の電位掃引における電位と電流密度との関係を示すグラフである。

[図3]実施例2の50サイクル目の電位掃引における電位と電流密度との関係を示すグラフである。

[図4]実施例1及び比較例1の各電極における電位と電流密度との関係を示すグラフである。

符号の説明

[0026] 1…固体高分子電解質膜、2…アノード触媒層、3…カソード触媒層、4a, 4b…ガス拡散層、5…セパレータ、5a…セパレータ5のガス供給溝、6…ガスシール体、10…燃料電池。

発明を実施するための最良の形態

[0027] 以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

[0028] 図1は、本発明の燃料電池用カソードの製造方法の好適な実施形態により得られた電極を備える燃料電池を示す模式断面図である。図1に示す燃料電池10は、いわゆる膜電極接合体(MEA:Membrane Electrode Assembly)の形態を有している。図1に示す燃料電池10は、主として、固体高分子電解質膜1と、この電解質膜1の膜面に密着したアノード触媒層2及びカソード触媒層3と、アノード触媒層2の外側の面に密着したガス拡散層4aと、カソード触媒層3の外側の面に密着したガス拡散層4bと、ガスシール体6とにより構成されている。また、このガス拡散層4a, 4bの外側には、これらに供給すべき反応物の流路となる溝5aを当該ガス拡散層4a, 4b側に備えるセパレータ5がそれぞれ形成されている。

[0029] 燃料電池10においては、アノード20はアノード触媒層2とガス拡散層4aとから構成され、カソード30はカソード触媒層3とガス拡散層4bとから構成されている。これらのアノード20及びカソード30におけるガス拡散層4a及びガス拡散層4bは、通常、多孔

性の導電性基材からなる。各拡散層4a及び4bは、燃料電池10において必須の構成ではないが、アノード触媒層2への燃料の拡散及びカソード触媒層3へのガスの拡散を促進し、集電体の機能も同時に有することから、アノード20及びカソード30にはこれら各拡散層4及び5が設けられていることが好ましい。

- [0030] 以下、このような燃料電池10におけるカソード30を製造する方法の好適な一実施形態について説明する。
- [0031] 本発明のカソードの製造方法は、カソード触媒層3を、電位付与工程を経て形成することを特徴とする方法である。この電位付与工程は、カソード触媒層3の前駆体となる前駆体層に電位を付与する工程である。
- [0032] まず、前駆体層について説明する。前駆体層は、カソード触媒層3に含有されるべき触媒を含有する層である。上記触媒を含有する限りにおいては、その構成は特に制限されず、例えば、触媒のみからなる構成、触媒と該触媒を結着可能なイオン交換樹脂とを含む構成、及び、触媒をカーボン材料に担持した担持触媒とイオン交換樹脂とを含む構成等が挙げられる。
- [0033] ここで、上記触媒としては、例えば、貴金属、貴金属合金、金属錯体、金属錯体を焼成してなる金属錯体焼成物等が挙げられる。
- [0034] 貴金属としては、例えば、Ptが挙げられる。また、貴金属合金としては、例えば、Ptと、Ru、Sn、Mo、Ni、Co等との合金が挙げられる。
- [0035] 金属錯体としては、鉄フタロシアニン、コバルトフタロシアニン、銅フタロシアニン、マンガンフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン等の金属フタロシアニン、鉄テトラフェニルポルフィリン、銅テトラフェニルポルフィリン、亜鉛テトラフェニルポルフィリン、コバルトテトラフェニルポルフィリン等の金属ポリフィリン、ルテニウムアンミン錯体、コバルトアンミン錯体、コバルトエチレンジアミン錯体等の金属錯体等が挙げられる。これらの中でも、金属錯体は、ポルフィリン環又はフタロシアニン環を有するものであることが好ましく、更に、Co、Fe、Ni、Cu、Mn及びVからなる群より選択される少なくとも一種の金属を中心金属とするものであることがより好ましい。
- [0036] 金属錯体焼成物としては、上記の金属錯体を焼成したものが挙げられ、ポルフィリン環又はフタロシアニン環を有する金属錯体を焼成したものが好ましく、更に、Co、F

e、Ni、Cu、Mn及びVからなる群より選択される少なくとも一種の金属を中心金属とする金属錯体を焼成したものがより好ましい。

[0037] ここで、金属錯体焼成物を得る場合、金属錯体の焼成は、500～800℃の不活性雰囲気中で1～20時間処理することにより行うことができる。なお、上述した担持触媒を用いる場合は、金属錯体をカーボン材料に担持させた後に焼成を行うことが好ましい。これにより、金属錯体焼成物が高分散状態でカーボン材料に密着した担持触媒を得ることが可能となる傾向がある。このような担持触媒を用いると、反応物と、触媒と、電解質膜1とが同時に存在する三相界面を増大させることができるため、電極反応を効率よく生じさせることができる。

[0038] これらの触媒のうちでも、本発明においては、金属錯体及び／又は金属錯体焼成物を用いることが好ましい。金属錯体及び／又は金属錯体焼成物を用いると、電位の付与によって金属錯体及び／又は金属錯体焼成物の中心金属の価数が高酸化状態を取り、触媒活性が向上するため、電流密度を大幅に向上させることができる。特に、金属錯体及び／又は金属錯体焼成物の中でも上述した好ましいものを用いると、電位の付与によって、結晶あるいはアモルファス状のポルフィリン層へアニオンがドーピングされて導電性が大幅に向上したり、結晶あるいはアモルファス状のポルフィリン層が電位付与により再配列することで、有効なイオン及び電子の導電パスが形成され、電流密度を飛躍的に向上させることができると考えられる。また、触媒の活性化によりサイクル特性も向上し、高出力で安定性の高い電極を得ることができる。

[0039] また、これらの触媒の平均粒子径は、より大きな三相界面を形成する観点から1～20nmであることが好ましい。

[0040] このような触媒をカーボン材料に担持させる場合、カーボン材料としては、例えば、カーボンブラック、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等が挙げられる。これらの中でもカーボンブラックが好ましい。カーボン材料としてカーボンブラックを用いる場合、その比表面積は250～1000m²/gであることが、より大きな三相界面を形成する観点から好ましい。また、同様の観点から、カーボン材料の平均一次粒子径は5～500nmであることが好ましい。

[0041] 更に、担持触媒において、触媒の担持量は、担持触媒全量を基準として10～85

質量%であることが好ましい。担持量が10質量%未満であると、触媒層中の触媒の量が不十分となり三相界面を十分に確保できなくなる傾向にある。一方、担持量が85質量%を超えると、触媒同士の凝集が生じ、触媒活性が低下する傾向にある。

[0042] 前駆体層に必要なに応じて含有されるイオン交換樹脂は、上記担持触媒を結着させるバインダーとして機能するものである。かかるイオン交換樹脂としては、上記担持触媒を結着させることが可能なものであれば特に制限されないが、燃料電池10を構成する電解質膜1に使用するイオン交換樹脂と同じイオン交換性を有するものであることが好ましい。すなわち、電解質膜1がアニオン交換樹脂により形成されていればアニオン交換樹脂、電解質膜1がカチオン交換樹脂により形成されていればカチオン交換樹脂を用いることが好ましい。これにより、当該イオン交換樹脂と触媒と電解質膜1との接触界面において、イオン伝導が良好に行われることとなり、エネルギー密度を向上させることが可能となる傾向がある。

[0043] 上記アニオン交換樹脂としては、分子内にカチオン基を有する高分子化合物からなるものが好ましい。また、上記カチオン基は、ピリジニウム基、アルキルアンモニウム基及びイミダゾリウム基からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。このようなアニオン交換樹脂としては、例えば、4級アンモニウム化処理したポリ-4-ビニルピリジン、ポリ-2-ビニルピリジン、ポリ-2-メチル-5-ビニルピリジン、ポリ-1-ピリジン-4-イルカルボニロキシエチレン等が挙げられる。ここで、ポリ-4-ビニルピリジンの4級アンモニウム化処理は、ポリ-4-ビニルピリジンを、臭化メチル、臭化エチル等のアルキルハライドと反応させることによって行うことができる。

[0044] また、上記カチオン交換樹脂としては、例えば、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体、ポリサルホン樹脂、ホスホン酸基又はカルボン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体等を用いることができる。

[0045] また、かかるイオン交換樹脂の含有量は、前駆体層全量を基準として10～50質量%であることが好ましい。

[0046] 前駆体層が触媒のみからなる構成を有するものである場合、当該前駆体層は、例えば、真空蒸着法や塗布法により形成することができる。塗布法により形成する場合は、触媒と該触媒を溶解又は分散可能な溶媒とからなる塗布液をガス拡散層4b上に

塗布し、乾燥させることにより前駆体層を形成することができる。なお、塗布の方法としてはドクターブレード法やノズル法、スクリーン印刷やグラビアコート、ダイコーター等を採用することができる。

- [0047] 前駆体層が触媒とイオン交換樹脂とを含む構成を有するものである場合、当該前駆体層は、例えば、上述の塗布法により形成することができる。なお、このときの溶媒としては、触媒を溶解又は分散可能であるとともに、イオン交換樹脂を溶解又は分散可能なものを用いる。
- [0048] 前駆体層が触媒をカーボン材料に担持した担持触媒とイオン交換樹脂とを含む構成を有するものである場合、当該前駆体層は、例えば以下の手順で形成することができる。
- [0049] まず、触媒とカーボン材料とをボールミル等によって混合して担持触媒を得る。混合方法は適宜選択することができ、乾式であっても湿式であってもよい。なお、触媒として金属錯体焼成物を用いる場合には、混合した後に焼成を行って担持触媒とすることが好ましい。
- [0050] その後、バインダーとしてのイオン交換樹脂を溶媒に溶解又は分散させたバインダー液を調製し、このバインダー液中に担持触媒を入れて混合、混練し、塗料化する。ここで、混練、塗料化はボールミルや2軸混練機、2軸押し出し機等、通常用いられる混練機により行うことができる。
- [0051] そして、得られた塗料をガス拡散層4b上に塗布し、乾燥することによって前駆体層を形成する。なお、塗布の方法としてはドクターブレード法やノズル法、スクリーン印刷やグラビアコート、ダイコーター等を採用することができる。
- [0052] ここで、ガス拡散層4bは、例えば、電子伝導性を有する多孔質体により構成される。このような多孔質体としては、カーボクロス、カーボンペーパー等が好ましい。
- [0053] また、ガス拡散層4bの厚さは、10～300 μm であることが好ましい。
- [0054] 次に、上述した構成を有する前駆体層に対して電位を付与する電位付与工程について説明する。
- [0055] 電位付与工程においては、前駆体層に対し、標準水素電極を基準として1.3Vより貴な電位を付与してカソード触媒層3を形成する。ここで、付与する電位は、1.3Vよ

り貴であり、且つ、1.6V以下である電位であることが好ましく、1.4V～1.6Vの範囲の電位であることがより好ましい。

- [0056] 電位付与工程における前駆体層に対する電位の付与は、例えば、電位掃引、定電位保持、定電流電解等によって行うことができる。
- [0057] 電位掃引により電位を付与する場合には、例えば、カットオフ電位を1.4Vと1.6Vに設定し、掃引速度0.1mV/s～500mV/s程度で電位を掃引することによって活性化することができる。
- [0058] 定電位保持により電位を付与する場合には、例えば、ポテンシostatを用いて、1.5Vの一定電位で一定時間電位を保持することにより活性化することができる。
- [0059] 定電流電解により電位を付与する場合には、ガルバナstatや充放電装置を用いて、カソード電位が1.3Vより貴な電位になるような電流を一定時間流すことによって活性化することができる。
- [0060] かかる電位付与工程を行うことにより、前駆体層中の不純物が酸化除去されるとともに、触媒の導電性が向上し、触媒活性を向上させることができる。これにより、得られる電極の電流密度を向上させることができる。また、カソードの電位を上昇させ、セル電圧を向上させることができる。なお、付与する電位が1.3V以下では、触媒の活性化が不十分となって電流密度の向上が不十分となり、1.6Vを超えると、触媒の酸化分解が生じやすく、触媒活性が低下する。
- [0061] なお、電位掃引により前駆体層に上記範囲の電位を付与する場合には、電位掃引を行う際の最大電位が上記範囲内となるようにして行う。
- [0062] かかる電位付与工程により触媒層3を形成することで燃料電池用カソードの作製を完了する。
- [0063] 次に、燃料電池10の製造方法について説明する。
- [0064] 燃料電池10の製造方法は、アノード20と、カソード30と、上記アノード20と上記カソード30との間に配置される固体高分子電解質膜1と、を備える燃料電池の製造方法であって、上記カソード30を、上述した燃料電池用カソードの製造方法により形成する電極形成工程を含むことを特徴とする方法である。
- [0065] ここで、電解質膜1としては、アニオン交換膜又はカチオン交換膜が用いられる。か

かるアニオン交換膜、カチオン交換膜の構成材料としては、上記前駆体層に必要な応じて含有される上記アニオン交換樹脂、上記カチオン交換樹脂がそれぞれ用いられる。

- [0066] また、かかる電解質膜1の厚さは、10～300 μ mであることが好ましい。
- [0067] セパレータ5は、電子伝導性を有する材料で形成されており、かかる材料としては、例えば、カーボン、樹脂モールドカーボン、チタン、ステンレス等が挙げられる。
- [0068] また、アノード20は、電位付与工程を行わない以外は上述したカソード30と同様にして作製することができる。アノード触媒層2に使用する触媒としては、貴金属合金、金属錯体及び／又は金属錯体焼成物が好ましい。貴金属合金としては、特に触媒の被毒が生じにくいPt-Ruが好ましい。
- [0069] なお、アノード触媒層2を形成する際にも、電位付与工程を行ってもよい。この場合、アノード20の導電性が向上する傾向がある。
- [0070] 燃料電池10の製造方法において、燃料電池10は、上記電解質膜1を上記アノード20及び上記カソード30で挟み込み、これを更に、セパレータ5で挟み込み、ガスシール体6で封止することによって作製することができる。
- [0071] このようにして作製された燃料電池10は、カソードが上述した燃料電池用カソードの製造方法により形成されているため、電流密度が向上し、燃料電池システムのエネルギー密度が十分に向上される。また、セル電圧が十分に向上される。
- [0072] また、こうして得られた燃料電池10は、アノード20に供給される反応物として水素やメタノールなど種々の燃料を用いることができ、PEFC又はDMFCとして好適に適用できる。
- [0073] 以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態の説明においては、カソードが触媒層と拡散層とから構成される場合について説明したが、本発明のカソードの製造方法は、カソードが拡散層を有しない場合にも適用できる。
- [0074] この場合、触媒層の前駆体となる前駆体層は、例えば、カーボンペーパーやPETフィルム、PTFEフィルム等の基材に蒸着あるいは塗布して形成したり、電解質膜1に直接蒸着あるいは塗布して形成することができる。そして、この状態で前駆体層に対

して電位付与工程を行うことで触媒層を形成することができる。

- [0075] なお、触媒層を基材上に形成した場合には、燃料電池10を形成する際に基材から電解質膜1に転写する。転写は、ホットプレス等により電解質膜1に各触媒層2及び3を接合し、その後基材を剥離する方法等により行うことができる。

実施例

- [0076] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

- [0077] [実施例1]

金属錯体として5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリナトコバルト(II) (アルドリッチ社製)を、グラッシーカーボン製の6mm φ ディスク電極に真空蒸着法により蒸着し、金属錯体からなる前駆体層を形成した。このとき、蒸着前後の重量変化から、金属錯体の被覆量が $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であることを確認した。

- [0078] 次に、このディスク電極上に前駆体層が形成された積層体を作用極とし、対極には白金、参照極には標準水素電極(SHE)を用い、電解液には酸素飽和させた0. 5M 硫酸水溶液を用いて、積層体を1. 4V～0. 05Vの範囲において100mV/sで50 サイクル電位掃引することにより電位の付与を行った。これにより触媒層を形成して、電極の作製を完了した。なお、50サイクル目の電位掃引における電位と電流密度との関係を図2に示す。

- [0079] [実施例2]

積層体に対する電位掃引を、1. 6V～0. 05Vの範囲で行った以外は実施例1と同様にして、実施例2の電極を作製した。なお、実施例2の50サイクル目の電位掃引における電位と電流密度との関係を図3に示す

- [0080] [実施例3]

金属錯体として5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリナトコバルト(II) (アルドリッチ社製) 20mgを、N-メチルピロリドン10mlに溶解して塗布液を調製した。この塗布液をグラッシーカーボン製の6mm φ ディスク電極に滴下して均一な塗膜を形成し、乾燥させることにより、金属錯体からなる前駆体層を形成した。このとき、前駆体層形成前後の重量変化から、金属錯体の被覆量が $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であることを確認した

。

[0081] 次に、このディスク電極上に前駆体層が形成された積層体を作用極とし、対極には白金、参照極には標準水素電極(SHE)を用い、電解液には酸素飽和させた0.5M硫酸水溶液を用いて、積層体を1.4V～0.05Vの範囲において100mV/sで50サイクル電位掃引することにより電位の付与を行った。これにより触媒層を形成して、電極の作製を完了した。

[0082] [実施例4]

金属錯体として5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリナト鉄(III)クロライド(アルドリッチ社製)20mgを、N-メチルピロリドン10mlに溶解して塗布液を調製した。この塗布液をグラッシーカーボン製の6mmφディスク電極に滴下して均一な塗膜を形成し、乾燥させることにより、金属錯体からなる前駆体層を形成した。このとき、前駆体層形成前後の重量変化から、金属錯体の被覆量が $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であることを確認した。

[0083] 次に、このディスク電極上に前駆体層が形成された積層体を作用極とし、対極には白金、参照極には標準水素電極(SHE)を用い、電解液には酸素飽和させた0.5M硫酸水溶液を用いて、積層体を1.4V～0.05Vの範囲において100mV/sで50サイクル電位掃引することにより電位の付与を行った。これにより触媒層を形成して、電極の作製を完了した。

[0084] [実施例5]

金属錯体としてニッケル(II)フタロシアニン(アルドリッチ社製)20mgを、N-メチルピロリドン10mlに溶解して塗布液を調製した。この塗布液をグラッシーカーボン製の6mmφディスク電極に滴下して均一な塗膜を形成し、乾燥させることにより、金属錯体からなる前駆体層を形成した。このとき、前駆体層形成前後の重量変化から、金属錯体の被覆量が $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であることを確認した。

[0085] 次に、このディスク電極上に前駆体層が形成された積層体を作用極とし、対極には白金、参照極には標準水素電極(SHE)を用い、電解液には酸素飽和させた0.5M硫酸水溶液を用いて、積層体を1.4V～0.05Vの範囲において100mV/sで50サイクル電位掃引することにより電位の付与を行った。これにより触媒層を形成して、

電極の作製を完了した。

[0086] [比較例1]

積層体に対する電位掃引を行わなかった以外は実施例1と同様にして、比較例1の電極を作製した。

[0087] [比較例2～4]

積層体に対する電位掃引を、比較例2においては1.1V～0.05Vの範囲、比較例3においては1.2V～0.05Vの範囲、比較例4においては1.3V～0.05Vの範囲でそれぞれ行った以外は実施例1と同様にして、比較例2～4の電極を作製した。

[0088] (酸素還元電流密度の測定)

実施例1～5及び比較例1～4について、0.05Vにおける酸素還元電流密度を測定した。その結果を表1に示す。

[0089] [表1]

	掃引電位の最高値 (V vs. SHE)	酸素還元電流密度 ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
実施例1	1.4	22.0
実施例2	1.6	73.2
実施例3	1.4	138.0
実施例4	1.4	52.3
実施例5	1.4	61.5
比較例1	—	0.19
比較例2	1.1	0.16
比較例3	1.2	0.10
比較例4	1.3	0.16

[0090] 表1に示した結果から明らかなように、実施例1～5の電極では、比較例1～4の電極と比較して格段に大きな酸素還元電流密度が得られることが確認された。

[0091] (電流密度の評価)

実施例1、4、5及び比較例1の電極を回転ディスク電極として用い、1.0V～0.05Vの電位範囲において100mV/sでサイクリックボルタンメトリーを行い、酸素還元電流密度を測定した。このとき、実施例1、4、5及び比較例1の電極をそれぞれ作用極

として用い、対極には白金、参照極には標準水素電極(SHE)を用い、電解液には酸素飽和させた0.5M硫酸水溶液を用いた。これらのうち、実施例1及び比較例1の各電極について、電位と電流密度との関係を図4に示す。このとき、実施例1及び比較例1のいずれの電極においても電位が0.2V以下の領域ではほぼ一定の電流が流れており、限界拡散電流に達していることが確認された。実施例1、4、5及び比較例1のそれぞれの電極を用いた場合について、電位が0.2Vのときの回転数2500rpmにおける電流密度を表2に示す。

[0092] [表2]

	0.2Vにおける電流密度 (mA・cm ⁻²)
実施例1	3.06
実施例4	1.06
実施例5	1.22
比較例1	0.027

[0093] 表2に示した結果から明らかなように、実施例1、4及び5の電極によれば、比較例1の電極と比較して、0.2V(SHE基準)での酸素還元電流密度が向上していることが確認された。

[0094] 以上より、本発明の燃料電池用カソードの製造方法によれば、得られる電極の電流密度を向上させることができることが確認された。

[0095] また、本発明の燃料電池の製造方法によれば、カソードを本発明のカソードの製造方法により形成するため、得られる燃料電池の電流密度を向上させることが可能である。

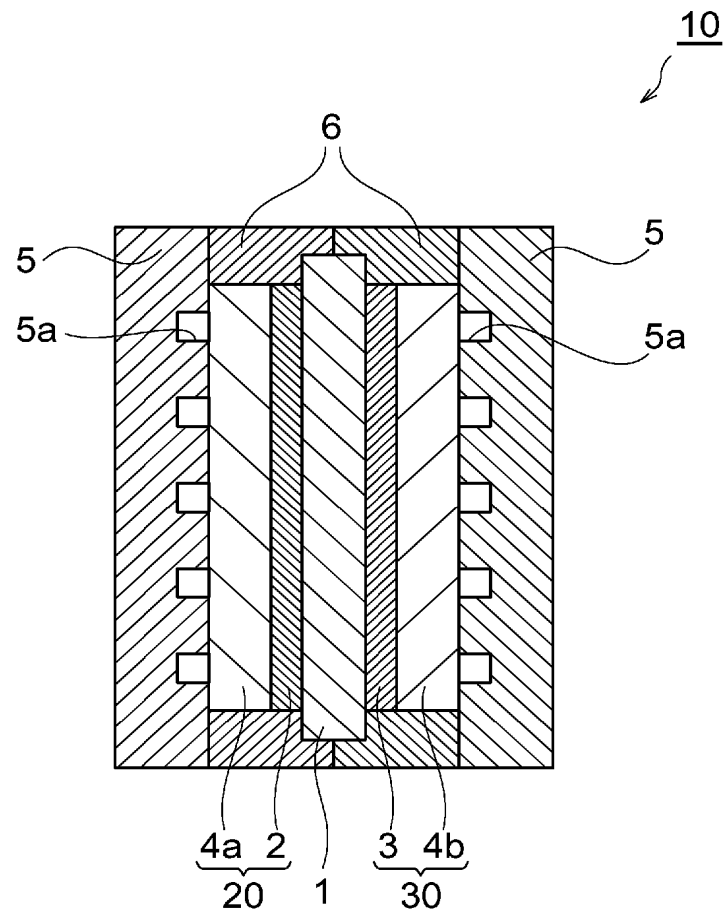
産業上の利用可能性

[0096] 以上説明したように、本発明によれば、電流密度を向上させることが可能な燃料電池用カソードの製造方法、及び、エネルギー密度を向上させることが可能な燃料電池の製造方法を提供することができる。

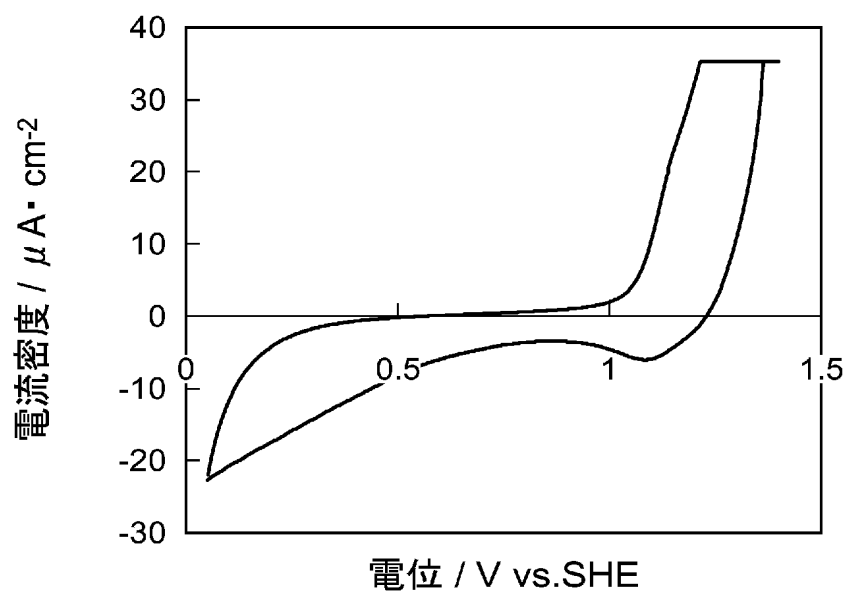
請求の範囲

- [1] 触媒を含有する触媒層を備える燃料電池用カソードの製造方法であって、
前記触媒を含有する前駆体層に、標準水素電極を基準として1.3Vより貴な電位を付与して前記触媒層を形成する電位付与工程を含むことを特徴とする燃料電池用カソードの製造方法。
- [2] 前記電位付与工程において、前記前駆体層に、標準水素電極を基準として1.6V以下の電位を付与することを特徴とする請求項1記載の燃料電池用カソードの製造方法。
- [3] 前記電位付与工程において、前記前駆体層への電位の付与を、電位掃引により行うことを特徴とする請求項1又は2記載の燃料電池用カソードの製造方法。
- [4] 前記触媒は、金属錯体及び／又は該金属錯体を焼成してなる金属錯体焼成物であることを特徴とする請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の燃料電池用カソードの製造方法。
- [5] 前記金属錯体は、ポルフィリン環又はフタロシアニン環を有するものであることを特徴とする請求項4記載の燃料電池用カソードの製造方法。
- [6] 前記金属錯体は、Co、Fe、Ni、Cu、Mn、V及びRuからなる群より選択される少なくとも一種の金属を中心金属とするものであることを特徴とする請求項5記載の燃料電池用カソードの製造方法。
- [7] 前記電位付与工程の前に、前記触媒と該触媒を溶解又は分散可能な溶媒とからなる塗布液を用いて、塗布法により前記前駆体層を形成する前駆体層形成工程を含むことを特徴とする請求項1～6のうちのいずれか一項に記載の燃料電池用カソードの製造方法。
- [8] アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置される固体高分子電解質膜と、を備える燃料電池の製造方法であって、
前記カソードを、請求項1～7のうちのいずれか一項に記載の燃料電池用カソードの製造方法により形成する電極形成工程を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法。

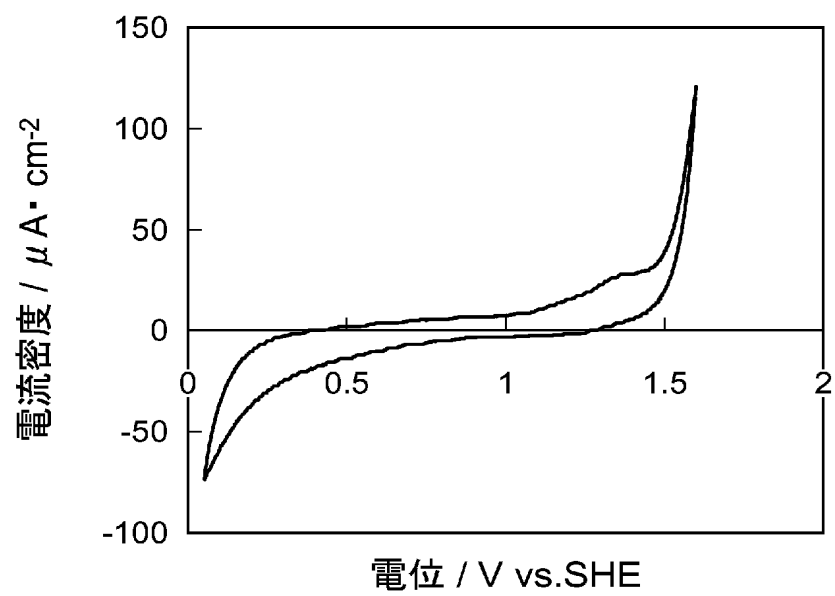
[図1]



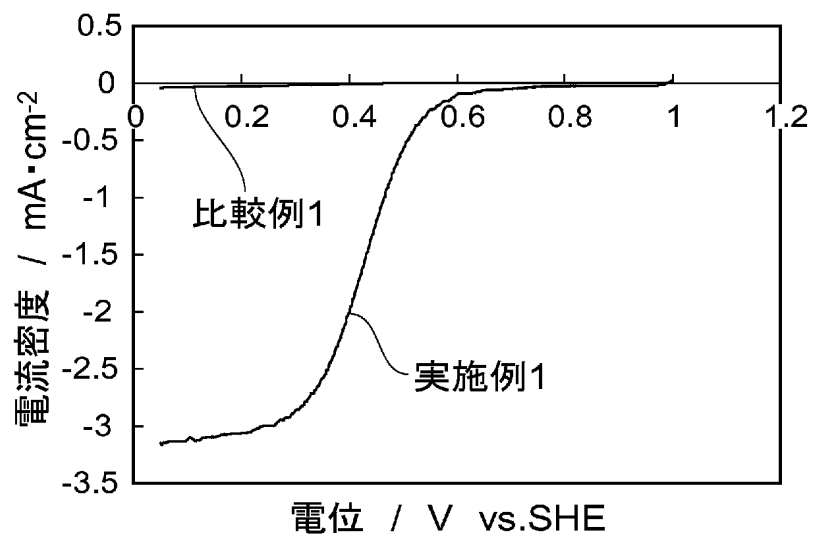
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M4/88, 4/90, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M4/88, 4/90, 8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-129023 A (Johnson Matthey PLC.), 25 May, 1993 (25.05.93), Claims 1 to 17; Par. Nos. [0051], [0052] & US 5316990 A1 & EP 512713 A1	1-8
X	JP 8-22827 A (Toshiba Corp.),	1-3, 7
Y	23 January, 1996 (23.01.96),	8
A	Claims 1, 2, 5, 6; Par. Nos. [0019], [0027] (Family: none)	4-6
X	JP 9-27327 A (Toshiba Corp.),	1-3, 7
Y	28 January, 1997 (28.01.97),	8
A	Claims 1, 2, 4; Par. Nos. [0042], [0049] (Family: none)	4-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 September, 2005 (29.09.05)

Date of mailing of the international search report
18 October, 2005 (18.10.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-109614 A (Nippon Steel Corp.), 11 April, 2003 (11.04.03), Claims 1 to 7; Par. No. [0004] (Family: none)	8 4-7
A	JP 9-293517 A (Toshiba Corp.), 11 November, 1997 (11.11.97), Claims 1 to 3; Par. No. [0016] (Family: none)	1, 2, 7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M4/88, 4/90, 8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M4/88, 4/90, 8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-129023 A (ジョンソン マッセイ パブリック リミテッド カンパニー) 1993.05.25, 請求項1-17、【0051】、【0 052】 & US 5316990 A1 & EP 512713 A1	1-8
X Y A	JP 8-22827 A (株式会社東芝) 1996.01.23, 請求項1、2、 5、6、【0019】、【0027】 (ファミリー無し)	1-3, 7 8 4-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.09.2005

国際調査報告の発送日

18.10.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3558

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 9-27327 A (株式会社東芝) 1997.01.28, 請求項1、2、 4、【0042】、【0049】 (ファミリー無し)	1-3, 7 8 4-6
Y A	JP 2003-109614 A (新日本製鐵株式会社) 2003.04.11, 請 求項1-7、【0004】 (ファミリー無し)	8 4-7
A	JP 9-293517 A (株式会社東芝) 1997.11.11, 請求項1-3、 【0016】 (ファミリー無し)	1, 2, 7